

CLIPPEDIMAGE= JP406009302A

PAT-NO: JP406009302A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06009302 A

TITLE: WATER-SUSPENDED AGRICULTURAL CHEMICAL FORMULATION

PUBN-DATE: January 18, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NABEYA, YOSHIHIKO

YONEMURA, SHINJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HOKKO CHEM IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP03146554

APPL-DATE: May 23, 1991

INT-CL\_(IPC): A01N025/04; A01N025/30 ; A01N059/20

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a water-suspended agricultural chemical formation, having  
~~excellent~~ physical properties of formulation after long-term preservation, specific redispersibility of precipitate, comprising basic copper chloride as an active ingredient of agricultural chemical.

CONSTITUTION: A polycarboxylic acid-based surfactant is dissolved in water and blended with at least one of calcium carbonate, basic magnesium carbonate and magnesium hydroxide and basic copper chloride as an active ingredient of agricultural chemical. A copolymer of isobutylene or diisobutylene and maleic anhydride, a copolymer of maleic anhydride and styrene, polyacrylic acid, etc., may be cited as the polycarboxylic acid-based surfactant and the amount of the surfactant blended is  $\geq 0.1\text{wt.}\%$ , preferably 0.2-5wt.% in the formulation.

The amount of the calcium carbonate is preferably 0.05-2  
pts.wt. based on 1  
pt.wt. basic copper chloride.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1994-077193  
DERWENT-WEEK: 199946  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Stable agricultural aq. suspension - comprises  
mixt. of aq. soln. of  
poly:carboxylic acid surfactant with at least one of  
calcium carbonate,  
magnesium (carbonate) hydroxide and added copper  
chloride/copper hydroxide

PATENT-ASSIGNEE: HOKKO CHEM IND CO LTD[HOKK]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0146554 (May 23, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 2955397 B2	October 4, 1999	N/A
006	A01N 025/04	
JP 06009302 A	January 18, 1994	N/A
005	A01N 025/04	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 2955397B2	N/A	1991JP-0146554
May 23, 1991		
JP 2955397B2	Previous Publ.	JP 6009302
N/A		
JP 06009302A	N/A	1991JP-0146554
May 23, 1991		

INT-CL\_(IPC): A01N025/04; A01N025/30 ; A01N059/20

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06009302A

BASIC-ABSTRACT: Agricultural aq. suspensions are prepd. by  
mixing an aq. soln.  
of polycarboxylic acid surfactant, with at least one of  
CaCO<sub>3</sub>, Mg carbonate  
hydroxide and Mg(OH)<sub>2</sub>, added with CuCl<sub>2</sub>.3Cu(OH)<sub>2</sub> (I).

The polycarboxylic acid surfactant (e.g. copolymers of  
isobutylene or  
diisobutylene and maleic anhydride, maleic anhydride and

styrene, alkali metal  
amine or ammonia salts of copolymer of maleic anhydride and  
acrylic acid, or  
itaconic acid and acrylic acid, and acrylic acid polymer)  
is dissolved in water  
at 0.1 wt.% or over, pref. 0.2-5 wt.% in the suspension.  
CaCO<sub>3</sub>, Mg carbonate  
hydroxide or Mg(OH)<sub>2</sub> is added at rates of 0.05-2 wt.% to  
cpd. (I).  
Furthermore, other additives (e.g. viscosity modifier,  
antiseptics and  
antifreezing agent) may be used together.

USE/ADVANTAGE - A stable compsn. is produced which  
disperses well in water.

In an example, a mixt. of 45 pts. of cpd. (I), three pts.  
each of a Na salt  
of a copolymer of maleic anhydride and isobutylene having a  
mol.wt. of 6,000  
and CaCO<sub>3</sub>, and 0.1 pt. of xanthan gum was made a  
suspension having a viscosity  
of 500 mPaS at 25 deg.C. The compsn. showed a pptn. rate  
of 10% after three  
months storage at 50 deg.C with good re-dispersibility.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

STABILISED AGRICULTURE AQUEOUS SUSPENSION COMPRISE MIXTURE  
AQUEOUS SOLUTION  
POLY CARBOXYLIC ACID SURFACTANT ONE CALCIUM CARBONATE  
MAGNESIUM CARBONATE  
HYDROXIDE ADD COPPER CHLORIDE COPPER HYDROXIDE

DERWENT-CLASS: A97 C03

CPI-CODES: A04-F01A; A12-W04; C04-C03B; C05-A01B; C05-A03A;  
C12-M07;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M1 \*01\*

Fragmentation Code

F012 F015 F112 G010 G100 H714 H715 H721 J011 J171  
J522 M210 M212 M214 M222 M232 M233 M240 M262 M281  
M320 M423 M431 M510 M520 M521 M530 M531 M540 M630  
M782 M903 M904 Q616 R024 V742 V743

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )	(19)[ISSUINGCOUNTRY] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )	Laid-open (Kokai) patent application number (A)
(11) 【公開番号】 特開平 6 - 9 3 0 2	(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER] Unexamined-Japanese-Patent 6-9302
(43) 【公開日】 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 1 月 1 8 日	(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION] January 18th, Heisei 6 (1994)
(54) 【発明の名称】 水懸濁状農薬製剤	(54)[TITLE] Water suspended agrochemical formulation
(51) 【国際特許分類第 5 版】 A01N 25/04      102      7457- 4H 25/30 7457-4H 59/20      Z 8517- 4H	(51)[IPC] A01N25/04      102      7457-4H 25/30      7457-4H 59/20      Z8517-4H
【審査請求】    未請求	[EXAMINATIONREQUEST]    UNREQUESTED
【請求項の数】    1	[NUMBEROFCLAIMS]    One
【全頁数】      5	[NUMBEROFPAGES]    Five
(21) 【出願番号】 特願平 3 - 1 4 6 5 5 4	(21)[APPLICATIONNUMBER] Japanese Patent Application No. 3-146554
(22) 【出願日】 平成 3 年 ( 1 9 9 1 ) 5 月 2 3 日	(22)[DATEOFFILING] May 23rd, Heisei 3 (1991)
(71) 【出願人】	(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

**【識別番号】**

0 0 0 2 4 2 0 0 2

**[IDCODE]**

000242002

**【氏名又は名称】**

北興化学工業株式会社

Hokko Chemical Industry Co., Ltd.

**【住所又は居所】**

東京都中央区日本橋本石町4丁目4番20号

**[ADDRESS]****(72) 【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】** 鍋谷 佳彦

Yoshihiko Nabeya

**【住所又は居所】**

神奈川県平塚市真田656-4

**[ADDRESS]****(72) 【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】**

米村 伸二

Shinji Yonemura

**【住所又は居所】**

神奈川県厚木市岡田1701番地-3 厚木岡田団地11号棟205号

**[ADDRESS]****(57) 【要約】****(57)[SUMMARY]****【目的】**

水にポリカルボン酸系界面活性剤を溶解し、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムの少なくとも一種以上と農薬有効成分として塩基性塩化銅を混合してなる長期保存後の再分散性の優れた水懸濁状農薬製剤を提供することを目的とする。

**[OBJECT]**

To provide a water suspended agrochemical formulation excellent in re-dispersibility after long-term preservation formed by dissolving a polycarboxylic-acid based surfactant in water, and mixing basic copper chloride and at least one kind of calcium carbonate, basic magnesium carbonate, and magnesium hydroxide as an agrochemical active ingredient.

**【構成】**

水にポリカルボン酸系界面活性剤を溶解し、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムの少なくとも一種以上と農薬有効成分として塩基性塩化銅を混合してなる水懸濁状農薬製剤。

**【特許請求の範囲】****【請求項】**

水にポリカルボン酸系界面活性剤を溶解し、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムの少なくとも一種以上と農薬有効成分として塩基性塩化銅を混合してなる水懸濁状農薬製剤。

**【発明の詳細な説明】****【 0 0 0 1 】****【発明の目的】****【産業上の利用分野】**

本発明は、水懸濁状農薬製剤に関し、さらに詳しくは長期保存後の製剤物理性とくに沈降物の再分散性に優れた水懸濁状農薬製剤に関する。

**【 0 0 0 2 】****【従来技術】****[SUMMARY OF THE INVENTION]**

A water suspended agrochemical formulation in which a polycarboxylic-acid based surfactant is dissolved in water, and mixed with basic copper chloride, and at least one kind of calcium carbonate, basic magnesium carbonate, and magnesium hydroxide as an agrochemical active ingredient.

**[CLAIMS]****[CLAIM]**

A water suspended agrochemical formulation in which a polycarboxylic-acid based surfactant is dissolved in water, and mixed with basic copper chloride, and at least one kind of calcium carbonate, basic magnesium carbonate, and magnesium hydroxide as an agrochemical active ingredient.

**[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]****[0001]****[The objective of invention]****[INDUSTRIAL APPLICATION]**

This invention relates to a water suspended agrochemical formulation.

Specifically, it is related with the formulation physical property after long-term preservation, and the water suspended agrochemical formulation excellent in especially re-dispersibility of sediment.

**[0002]****[PRIOR ART]**

農薬有効成分を水に懸濁分散させた水懸濁状農薬製剤についていくつか知られている。

## 【0003】

例えば、疎水性固体農薬を水または親水性媒質中で湿式粉碎し、親水性極微細粒子として媒質中に懸濁させる方法（特公昭46-20519号公報）、水に難溶な固体農薬または水に難溶な固体農薬と水溶性固体農薬とを同時に含む系と、界面活性剤、水溶性高分子および水とからなり、製剤粘度が20℃で200～500cpとした懸濁状農薬（特公昭58-2440号公報）、水または有機溶剤に不溶または難溶な農薬原体、界面活性剤、キサンタンガム、水とからなる懸濁状農薬（特開昭57-58601号公報）、水を主体としてこれに有機溶媒を配合した溶媒に、50重量%以下の常温で固体の水難溶性農薬原体、芳香族スルホン酸ホリマリン縮合物塩、乳化剤およびヘテロポリサッカライドを懸濁させた水中懸濁型農薬製剤（特開昭58-124702号公報）、0.5μ以下の粒子径を有する粒子が50重量%以上である微粒子化殺生剤、不飽和カルボン酸およびその誘導体からなる単量体の重合物を粒子成長抑制剤として含有する水性懸濁状殺生剤組成物（特開昭62-126101号公報）などがある。

## 【0004】

一方、本発明で農薬有効成分と

Some are known about the water suspended agrochemical formulation which carried out the suspension dispersion of the agrochemical active ingredient as for water.

## [0003]

For example, the method which wet grinding of the hydrophobic solid agrochemical is carried out in water or a hydrophilic medium, and is made to suspend in a medium as a hydrophilicity submicron particle (Japanese Patent Publication No. 46-20519 gazette), the suspension agrochemical which consists of the slightly soluble solid agrochemical, or the type which contains simultaneously the solid agrochemical slightly soluble in water and a water-soluble solid agrochemical, a surfactant, a water soluble polymer, and water, and formulation viscosity set to 200-500cp by 20 degrees-Celsius (Japanese Patent Publication No. 58-2440 gazette), A suspension-like agrochemical consisting of the agrochemical raw material which is an insolubility or a slight-solubility at water or the organic solvent, a surfactant, a xanthan gum, and water. (Unexamined-Japanese-Patent 57-58601 gazette), the water-suspended agrochemical formulation which made the poor-water-solubility agrochemical raw material which is solid in 50-weight% or less normal temperature, the aromatic sulfonic-acid formalin condensate salt, the emulsifier, and the hetero polysaccharide suspend in the solvent which compounded water the organic solvent with this as a main body (Unexamined-Japanese-Patent 58-124702 gazette), Atomization biocide whose particle which has a particle diameter less than 0.5 micro- is 50 weight% or more, A unsaturated carboxylic acid and the aqueous suspension biocide composition which contains polymer of the monomer consisting of an its derivative as particle growth inhibitor. (Unexamined-Japanese-Patent 62-126101 gazette).

## [0004]

On the other hand, basic copper chloride used



して用いる塩基性塩化銅は、ジャガイモ、トマト、ナスの疫病、キュウリの斑点細菌病、炭そ病、タマネギ、ハクサイ、ダイコンの軟腐病、カンキツのそうか病、かいよう病、黒点病、ナシの黒斑病、ブドウの晩腐病などの各種病害に対し、殺菌剤として古くから用いられている。また、銅を含有する農薬製剤の作物に対する薬害軽減剤として水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムを添加する方法（特開昭56-79601号公報）が知られている。しかしながら、塩基性塩化銅を農薬有効成分として含有する水懸濁状農薬製剤については知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

水懸濁状農薬は、媒質として水を使うので、有機溶媒を用いる乳剤等に比べて安全性、経済性などの点で優れている。しかしながら、農薬有効成分として塩基性塩化銅を水懸濁状農薬に製剤化した場合、有効成分の比重が大きいことから、貯蔵中に有効成分が沈降し、しかも沈降物がハードケーキング層を形成するため、容易に再分散しないなどの問題がある。そこで有効成分の沈降を抑える方法として、前記したごとくのキサントガムなどの水溶性高分子を添加して製剤粘度を高くする方法が知られている。しかし、この場合

as an agrochemical active ingredient by this invention, is used from old times as a disinfecting agent to various kinds of diseases, such as a potato, a tomato, the epidemic of an aubergine, the bacterial spot of a cucumber, an anthrax, an onion, a Chinese cabbage, the soft rot of a Japanese radish, the scab of a citrus fruit, the research submersible 'Kaiyou' disease, black speck disease (*Diaporthe phaseololum*), the black-spot disease of pear, and the *Glomerella cingulata* of a grape.

Moreover, the method of adding magnesium hydroxide and a magnesium carbonate as a drug-induced-damage reducing agent with respect to the crops of the agrochemical formulation containing copper is known. (Unexamined-Japanese-Patent 56-79601 gazette).

However, it is not known about the water suspended agrochemical formulation which contains basic copper chloride as an agrochemical active ingredient.

【0005】

【PROBLEM ADDRESSED】

Since water is used for a water suspension-like agrochemical as a medium, it is excellent in respect of safety, economical efficiency, etc. compared with the emulsion using an organic solvent etc.

However, when formulating basic copper chloride to a water suspension-like agrochemical as an agrochemical active ingredient, Since specific gravity of an active ingredient is large, an active ingredient settles in storage.

And in order that sediment may form a hard(ware) caking layer, there is a problem of not re-dispersing easily.

Then it makes as the method of controlling sedimentation of an active ingredient, and as described above, the method of adding water soluble polymers, such as a xanthan gum, and making formulation viscosity high is known.

However even in this case, For example,

でも例えば25℃において3000mPa.s以上の高粘度にしないと、有効成分の沈降を完全に抑えることはできない。しかも3000mPa.s以上の粘度になると、使用時に容器からの薬剤の吐出が困難になるなど、取り扱いが極端に悪くなり実用的ではない。

【0006】

【発明の構成】

【課題を解決するための手段】  
本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、水にポリカルボン酸系界面活性剤を溶解し、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムの少なくとも一種以上と農薬有効成分として塩基性塩化銅を均一に混合することにより、農薬有効成分としての塩基性塩化銅が保存中に沈降しても容器を手でふるだけで容易に再分散することを見いだした。

【0007】

したがって、本発明の要旨とするところは、水にポリカルボン酸系界面活性剤を溶解し、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムの少なくとも一種以上と農薬有効成分として塩基性塩化銅を混合してなる水懸濁状農薬製剤にある。

unless it make to the high viscosity beyond 3000mPa.s in 25 degrees-Celsius, sedimentation of an active ingredient cannot be controlled completely.

And when becoming the viscosity beyond 3000mPa.s, handling, that is, the discharge of the chemical agent from a container consists difficult, will consist extremely bad at the time of use. It is not practical.

[0006]

[The composition of invention]

[SOLUTION OF THE INVENTION]

The present inventors examined earnestly that the above-mentioned subject should be solved. As a result, A polycarboxylic-acid based surfactant is dissolved in water, and basic copper chloride is uniformly mixed as more than at least one kind of a calcium carbonate, basic magnesium carbonate, and magnesium hydroxide, and an agrochemical active ingredient.

Thereby, while basic copper chloride as an agrochemical active ingredient preserved, even when it settled, it found out re-dispersing easily only by shaking a container by hand.

[0007]

Therefore, the essential point of this invention is such that a polycarboxylic-acid based surfactant is dissolved in water, basic copper chloride is as mixed as an agrochemical active ingredient more than at least one kind of a calcium carbonate, basic magnesium carbonate, and magnesium hydroxide to form the above water suspended agrochemical formulation.

## 【0008】

本発明の農薬有効成分である塩基性塩化銅の製剤中への添加量は特に限定されるものではないが、使用時の簡便性、経済性の面から塩基性塩化銅として5～60部が好ましい。

## [0008]

In particular the additional amount into the formulation of basic copper chloride which is the agrochemical active ingredient of this invention is not limited.

However, 5-60 parts is preferable as basic copper chloride from the surface of the simplicity at the time of use, and economical efficiency.

## 【0009】

本発明で用いるポリカルボン酸系界面活性剤としては、次の(1)～(5)に示されるものがあげられ、これらの分子量は通常3000～60000である。

## [0009]

The thing is shown in the following (1)-(5) is mentioned as a polycarboxylic-acid based surfactant used by this invention. These molecular weight is 3000-60000 usually.

## 【0010】

- (1) イソブチレンまたはジイソブチレンと無水マレイン酸との共重合物
- (2) 無水マレイン酸とスチレンの共重合物
- (3) アクリル酸重合物
- (4) 無水マレイン酸とアクリル酸との共重合物およびこれらのアルカリ金属、アミン、アンモニアとの塩
- (5) イタコン酸とアクリル酸との共重合物およびこれらのアルカリ金属、アミン、アンモニアとの塩

## [0010]

- (1) Copolymer of isobutylene or a diisobutylene, and maleic anhydride
- (2) Copolymer of maleic anhydride and styrene
- (3) Acrylic-acid polymer
- (4) Copolymer of maleic anhydride and acrylic acid, and the salt with these alkali metals, an amine, and ammonia
- (5) Copolymer of an itaconic acid and acrylic acid, and the salt with these alkali metals, an amine, and ammonia

## 【0011】

これらのポリカルボン酸系界面活性剤の一種または二種以上を併用しても何ら問題はない。これらの界面活性剤は合成して使用すればよいが市販のものを用いてもよい。

## [0011]

Even when it uses together one, two or more kinds of these polycarboxylic-acid based surfactants, it is satisfactory in any way.

Although what is sufficient is just to synthesize these surfactants and to use them, they may use a commercially available thing.

## 【0012】

## [0012]

本発明に使用されるポリカルボン酸系界面活性剤の添加量は、農薬有効成分の含有量によって適宜変えればよく、通常製剤中 0.1 重量%以上が用いられるが、好ましくは 0.2～5 重量%である。

### [0013]

本発明の水懸濁状農薬製剤には一般に用いられる界面活性剤を併用しても何ら問題はない。その界面活性剤とは、例えばアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤などがある。アニオン性界面活性剤としては、例えばリグニンスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、ジアルキルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルアリルフォスフェート、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルサルフェート、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルサルフェートなどがあり、ノニオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキレート、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルポリマー、ポリオキシアルキレングリコールなどがあるが、これらに限定されるものではなく、これらの単独あるいは二種以上を併用しても何ら問題はない。

The additional amount of the polycarboxylic-acid based surfactant used to this invention, What is sufficient is just to change suitably by the content of an agrochemical active ingredient. Usually 0.1 weight% or more is used in a formulation.

However, preferably, it is 0.2-5 weight%.

### [0013]

Even when it uses together the surfactant generally used for the water suspended agrochemical formulation of this invention, it is satisfactory in any way.

With the surfactant, there are an anionic surfactant, a nonionic surfactant, etc., for example.

As an anionic surfactant, for example, lignin sulfonate, an alkylallyl sulfonate, a dialkyl sulfo succinate, a polyoxyethylene alkylallyl phosphate, a polyoxyethylene alkylallyl ether sulfate, an alkylnaphthalene sulfonate, a polyoxyethylene styrylphenylether sulfate, etc.

As a nonionic surfactant, for example, there are polyoxyethylene alkylallyl ether, a polyoxyethylene styrylphenylether, polyoxyethylene alkyl ether, a polyoxyethylene alkylester, polyoxyethylene sorbitan alkylate, a polyoxyethylene styrylphenylether polymer, polyoxyalkylene glycol, etc.

However, it is not limited to these. It is independent, or even when it uses 2 kind or more together, it is satisfactory in any way.

## 【0014】

本発明の水懸濁状農薬製剤中への炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウムまたは水酸化マグネシウムの添加量は、塩基性塩化銅の含有量によって適宜変え得るが、好ましくは塩基性塩化銅の1重量部に対して0.05～2.0重量部の範囲である。

## [0014]

The additional amount of the calcium carbonate to the water suspended agrochemical formulation of this invention, basic magnesium carbonate, or magnesium hydroxide can be suitably changed by the content of basic copper chloride.

However, preferably, it is the range of 0.05-2.0 weight-parts with respect to 1 weight-part of basic copper chloride.

## 【0015】

本発明の水懸濁状農薬製剤を得るための補助剤としては、粘度調整剤、防腐防ばい剤、凍結防止剤、消泡剤、農薬有効成分の安定化剤などが使用できる。

## [0015]

As an adjuvant for obtaining the water suspended agrochemical formulation of this invention, a viscosity regulator, a preserving antifungal, an antifreezing agent, an antifoamer, the stabilizer of an agrochemical active ingredient, etc. can be used.

## 【0016】

粘度調整剤としては、例えばキサンタンガム、グアーガム、トラガントガム、アラビアガム、カゼイン、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルスターチナトリウム塩、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸とその誘導体、コロイド性含水ケイ酸マグネシウム、コロイド性含水ケイ酸アルミニウム・マグネシウムなどがあるが、これらに限定されるものではなく、これらの単独あるいは二種以上を配合して使用することもできる。

## [0016]

As a viscosity regulator, for example, there are a xanthan gum, a guar gum, a tragacanth gum, gum arabic, casein, dextrin, carboxymethylcellulose, a carboxymethyl starch sodium salt, a sodium alginate, a hydroxyethyl cellulose, a carboxyethyl cellulose, a methyl cellulose, a hydroxy-propyl cellulose, a hydroxyethyl cellulose, polyvinyl alcohol, a polyacrylic acid, an its derivative and colloidal hydration magnesium silicate, colloidal hydration aluminium-silicate magnesium, etc.

However, it is not limited to these. It is independent or 2 or more kinds can also be compounded and used.

## 【0017】

## [0017]

防腐防ばい剤としては例えば p-クロロ-m-キシレノール、p-クロロ-m-クレゾール、p-オキシ安息香酸ブチル、ソルビタン酸、ソルビン酸カリウムなどがあり、これらを単独あるいは二種以上を併用することができる。

## 【0018】

凍結防止剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、メタノールなどがあるが、これらに限定されるものではなく、これらの一種または、二種以上を併用しても何ら問題はない。

## 【0019】

消泡剤としては、一般に用いられているシリコン系、脂肪酸系、鉱物油系のものが用いられるが、これらに限定されたものではない。

## 【0020】

農薬有効成分の安定化剤として、酸化防止剤、紫外線防止剤などを併用してもよい。

## 【0021】

## 【作用】

本発明において塩基性塩化銅は農薬有効成分であり、ポリカルボン酸系界面活性剤は、塩基性塩化銅および炭酸カルシウム、

As a preserving antifungal, for example, there are a p- chloro- m- xlenol, p- chloro- m- cresol, p- hydroxybenzoic-acid butyl, a sorbitan acid, a sorbic acid potassium salt, etc.

It can be used independently or 2 or more kinds together

## 【0018】

As an antifreezing agent, for example, there are an ethylene glycol, diethylene glycol, a propylene glycol, glycerol, an ethylene glycol monomethyl ether, diethylene-glycol monomethyl ether, methanol, etc.

However, it is not limited to these. Even when it uses together one-type or 2 kind or more, it is satisfactory in any way.

## 【0019】

As an antifoamer, the silicon type used generally, a fatty-acid type, and a mineral-oil type is used.

However, it is not a limited thing at these.

## 【0020】

Antioxidant, an ultraviolet-rays inhibitor, etc. may be used together as a stabilizer of an agrochemical active ingredient.

## 【0021】

## 【EFFECT】

Basic copper chloride is an agrochemical active ingredient in this invention.

Polycarboxylic-acid based surfactant, has an effect which makes water disperse basic copper chloride and a calcium carbonate, basic

塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムを水に分散させる作用と、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムとともに製剤の長期保存後の製剤物理性、とくに沈降物の再分性を良好ならしめる作用を有し、水はその分散媒である。

magnesium carbonate, and magnesium hydroxide, and the formulation physical property after long-term preservation of a formulation, and an effect which carries out especially re-分性 of sediment satisfactorily, with a calcium carbonate, basic magnesium carbonate, and magnesium hydroxide.

Water is the dispersion medium.

【0022】

[0022]

【実施例】

製剤化の方法

本発明の水懸濁状農薬製剤を調製するには、何ら特別な方法、装置を必要とせず、通常の水懸濁状製剤を製造する方法でよい。例えば、ポリカルボン酸系界面活性剤を溶かした水に、塩基性塩化銅と炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウムまたは水酸化マグネシウムの一種を加え、ホモミキサー（日本特殊機化工業株式会社製）にて5000rpmで約20分攪拌混合し、さらにキサントガムを加えてスリーワンモーター（富士フィルム株式会社製）にて攪拌混合すると、本発明の水懸濁状農薬製剤を得ることができる。

【0023】

なお、農薬有効成分および炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムは使用に先立って、Jet-O-mizer（セイシン企業株式会社製）などにより乾式粉碎するか、ダイノミル〔ウイリー エー バッコフエン（w i l

【Example】

The method of a formulating

In order to prepare the water suspended agrochemical formulation of this invention, a special method and an apparatus are not made necessary at all. It is fine by the method of producing a usual water suspension-like formulation.

For example, one type of basic copper chloride, a calcium carbonate, basic magnesium carbonate, or magnesium hydroxide is added to water to which the polycarboxylic-acid based surfactant is dissolved. It stir-mixes by 5000 rpm by the homo mixer (made by Japanese Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd. ) for about 20 minutes. Furthermore a xanthan gum is added and it stir-mixes by the three one motor (made by Fuji film K.K.). Then, the water suspended agrochemical formulation of this invention can be obtained.

[0023]

In addition, an agrochemical active ingredient and a calcium carbonate, basic magnesium carbonate and magnesium hydroxide, Prior to use, a dry grinding is carried out by Jet-O-mizer (made by Seishin-Enterprise K.K.) etc. or wet grinding is carried out using a dyno-mill [made by willy A.Bachofen (willy A.Bachofen) company etc. It is preferable to use that which pulverised average particle diameter to about 0.5-4

ly A. Bachofen ) micrometers beforehand.  
 社製] などを用いて湿式粉碎してあらかじめ平均粒子径を0.5~4  $\mu$ m程度に微粉碎したものをを用いることが好ましい。

## 【0024】

また、界面活性剤を溶解した所定量の水に塩基性塩化銅と炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムの一種、粘度調整剤、さらに必要があればその他補助剤を加え、スリーワンモーターにて均一に混合した後、ダイノミル等の湿式粉碎機にて微粉碎して本発明の水懸濁状農薬製剤を得ることができる。

## 【0025】

本発明においては、農薬有効成分として塩基性塩化銅の単独使用のほか農薬有効成分と二種以上の混合剤にしても何ら問題はない。その他の農薬有効成分には、殺虫剤では、例えばアセフエート、ペルメトリン、NAC、フェンプロパトリンなどがあり、殺菌剤ではカスガマイシン、ストレプトマイシン、オキサジキシルなどがあるが、これらに限定されたものではない。

## 【0026】

なお、これらの農薬名は「農薬ハンドブック 1989年版」(社団法人 日本植物防疫協会発行)に記載の一般名である。

## 【0027】

次に実施例をあげて説明するが、本発明はこれらの例に限定

## 【0024】

Moreover, one type of basic copper chloride, a calcium carbonate, basic magnesium carbonate, and magnesium hydroxide and a viscosity regulator are added to water of the predetermined amount to which the surfactant is dissolved, if there is necessity further, besides this, an adjuvant, After mixing uniformly by the three one motor, it pulverizes by wet grinding mills, such as a dyno-mill. The water suspended agrochemical formulation of this invention can also be obtained.

## 【0025】

In this invention, a problem does not have even an agrochemical active ingredient and 2 or more kinds of admixtures besides independent use of basic copper chloride as agrochemical active ingredient in any way.

In other agrochemical active ingredients, In an insecticide, there are an acephate, a permethrin, NAC, a fenpropathrin, etc., for example.

There are a Kasugamycin, streptomycin, an oxadixyl, etc. in a disinfecting agent.

However, it is not a limited thing at these.

## 【0026】

In addition, these agrochemical names are general names described in "agrochemical handbook 1989 printed" (incorporated-association Japan plant fungistic-acid association issue).

## 【0027】

Next an Example is given and explained.

However, this invention is not limited to these



されるものではない。

examples.

### 【0028】

なお、実施例中の部は、すべて重量部を示す。

### [0028]

In addition, all the parts in an Example show weight part.

### 【0029】

#### 実施例 1

水 28.6部にポリカルボン酸系界面活性剤（無水マレイン酸とイソブチレンの共重合体のナトリウム塩、分子量6000）3部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.2部とエチレングリコール 3部を溶解し、予め乾式粉碎機にて平均粒子径 $3\mu\text{m}$ に粉碎した塩基性塩化銅 45部（Cuとして25部）と炭酸カルシウム 20部、p-クロロ-m-キシレノール 0.1部を加え、ホモミキサーにて5000rpmで20分間攪拌混合した後、キサンタンガム0.1%を加え、スリーワンモーターにて攪拌混合し、均一な水懸濁状農薬を得る。

### [0029]

#### Example 1

3 parts (the sodium salt of the copolymer of maleic anhydride and isobutylene, molecular weight 6000) of polycarboxylic-acid based surfactants and 3 ethylene glycols of 0.2 parts of polyoxyethylene nonylphenyl ethers and ethylene glycols are dissolved in 28.6 parts of water.

45 parts (25 parts as Cu) of basic copper chloride previously ground to average-particle-diameter 3 micrometer by the dry-grinding machine, 20 parts of calcium carbonates, and 0.1 parts of p- chloro- m- xyenols are added. After stir-mixing 20 minutes by 5000 rpm by the homo mixer, xanthan-gum 0.1% is added, it stir-mixs by the three one motor, and a uniform water suspension-like agrochemical is obtained.

### 【0030】

#### 実施例 2

水 22.55部にポリカルボン酸系界面活性剤（無水マレイン酸とジイソブチレンの共重合体のナトリウム塩、分子量6000）4部、およびエチレングリコール 3部を溶解し、塩基性塩化銅 45部、塩基性炭酸マグネシウム 25部、p-クロロ-m-キシレノール 0.1部、コロイド性含水ケイ酸アルミニウム 0.3部、キサンタンガム 0.05部を加え、スリーワンモーターにて均

### [0030]

#### Example 2

4 parts (the sodium salt of maleic anhydride and the copolymer of a diisobutylene, molecular weight 6000) of polycarboxylic-acid based surfactants and and 3 parts of ethylene glycols are dissolved in 22.55 parts of water.

45 parts of basic copper chloride, 25 parts of basic magnesium carbonate, 0.1 parts of p- chloro- m- xyenols, 0.3 parts of colloidal hydration aluminium silicate, and 0.05 parts of xanthan gums are added. After mixing uniformly by the three one motor, wet grinding is carried out to average-particle-diameter about 1 micrometer by the dyno-mill.

A uniform water suspension-like agrochemical is obtained.

一に混合した後、ダイノミルにて平均粒子径約  $1\ \mu\text{m}$  に湿式粉碎し、均一な水懸濁状農薬を得る。

## 【0031】

## 【比較例】

## 比較例 1

水 48.6 部にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 0.2 部およびエチレングリコール 3 部を溶解し、あらかじめ乾式粉碎にて平均粒子径  $3\ \mu\text{m}$  に微粉碎した塩基性塩化銅 4.5 部 (Cu として 2.5 部) と p-クロロ-m-キシレノール 0.1 部を加え、ホモミキサーにて 5000 rpm 20 分間攪拌した後、キサンタンガム 0.1 部を加え、スリーワンモーターにて攪拌混合し、均一な水懸濁状農薬を得る。

## 【0032】

## 比較例 2

比較例 1 に、炭酸カルシウム 20 部を加え、比較例 1 の水の量を 28.6 部として均一な水懸濁状農薬を得る。

## 【0033】

## 比較例 3

水 47.4 部にポリカルボン酸系界面活性剤 (無水マレイン酸とジイソブチレンの共重合物、分子量 6000) 3 部、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩 1 部およ

## [0031]

## [Comparative Example]

## Comparative Example 1

3 parts of alkylbenzene sodium sulphonate, 0.2 parts of polyoxyethylene nonylphenyl ethers and, and 3 parts of ethylene glycols are dissolved in 48.6 parts of water. 45 parts (25 parts as Cu) of basic copper chloride beforehand pulverised to average-particle-diameter 3 micrometer by the dry grinding and 0.1 parts of p-chloro-m-xyenols are added. After stirring 20 minutes of 5000 rpm by the homo mixer, 0.1 parts of xanthan gums are added, it stir-mixes by the three one motor, and a uniform water suspension-like agrochemical is obtained.

## [0032]

## Comparative Example 2

20 parts of calcium carbonates are added to Comparative Example 1, and a uniform water suspension-like agrochemical is obtained the quantity of water of Comparative Example 1 as 28.6 parts.

## [0033]

## Comparative Example 3

3 parts (copolymer of maleic anhydride and a diisobutylene, molecular weight 6000) of polycarboxylic-acid based surfactants, 1 part of the sodium salts of (beta)-naphthalene sulfonic-acid formalin condensate and, and 3 parts of ethylene glycols are dissolved in 47.4 parts of water.

びエチレングリコール3部を溶解し、塩基性塩化銅45部（Cuとして25部）p-クロロ-  
m-キシレノール0.1部、コロイド性含水ケイ酸アルミニウム0.5部を加え、スリーワン  
モーターにて平均粒子径1 $\mu$ mに湿式粉碎し、均一な水懸濁状  
農薬を得る。

0.1 parts of the 45 parts (25 parts as Cu) p-chloro- m- xlenols of basic copper chloride and 0.5 parts of colloidal hydration aluminium silicate are added. Wet grinding is carried out to average-particle-diameter 1 micrometer by the three one motor, and a uniform water suspension-like agrochemical is obtained.

## 【0034】

## [0034]

## 【試験例】

次に本発明の有用性を実証するために試験例を挙げる。

## 試験例1 粘度

粘度測定はB型粘度計（東京計器株式会社製）を用いて測定した。条件は、ローターNo. 2を用い、ローター回転数12rpmで液温25℃とした。その結果は表1のとおりである。

## [EXPERIMENT]

Next an EXPERIMENT is given in order to prove the usefulness of this invention.

## EXPERIMENT 1 Viscosity

The viscosimetry was measured using the Brookfield viscometer (made by Tokyo Keiki Co., Ltd.).

Conditions were made into temperature 25 degrees-Celsius by rotor rotation-number 12 rpm using rotor No.2.

The result is as Table 1.

## 【0035】

## 試験例2 沈降性試験

500ml容量のポリ瓶に水懸濁状農薬製剤を450ml入れ、50℃で3か月間静置後、沈降層と全層の高さをそれぞれ測定し、容器底の分散質の沈降状態を下記により算出した。

## [0035]

## EXPERIMENT 2 Tests of sedimentation property

450 ml of water suspended agrochemical formulations was put into amount of the 500 ml poly bottle.

Height of a sedimentation layer and a whole layer was each measured after the still-standing during 3 months by 50 degrees-Celsius.

Sedimentation condition of dispersoid of a container bottom was calculated by the following.

## 【0036】

## [0036]

## 【数1】

沈降性 (%) = [沈降層の高さ (cm) ÷ 全層の高さ (cm)] × 100

## [Equation 1]

Sedimentation property (%) = [height of height (cm) / whole layer of sedimentation layer (cm)] × 100

その結果は表 1 のとおりである。

The result is as Table 1.

**【0037】**

試験例 3 再分散性試験

500ml 容量のポリ瓶に水懸濁状製剤を 450ml 入れ、50℃で3か月間静置後、容器の倒立をくり返し、沈降物が完全に分散するまでの回数を求め、下記の A～C の基準により評価した。

**【0038】**

A：倒立10回以下で分散

B：倒立11～99回で分散

C：倒立100回以上で分散

その結果は表 1 のとおりである。

**【0039】****【表 1】****[0037]**

EXPERIMENT 3 Tests of re-dispersibility

450 ml of water suspension-like formulations was put into amount of the 500 ml poly bottle.

After standing for 3 months by 50 degrees-Celsius, The frequency until it repeats an inversion of a container and sediment disperses completely is calculated, and the reference standard of the following A-C evaluated.

**[0038]**

A: Disperse by 10 or less inverted times.

B: Disperse by 11-99 inverted times.

C: Disperse by 100 inverted times or more.

The result is as Table 1.

**[0039]****[Table 1]**

No	品名	組成成分 (部)	サリカルボン酸系界面活性剤 (部)	処	方	(部)	粘度計 型 号	物 理 性				
								50℃時粘度 25℃ mPaS	溶解性	50℃時粘度 25℃ mPaS	再分散性	
1	塩基性乳化剤	45	無水マレイン酸とイソプロパレンの共重合体のナトリウム塩	8	6000	粘度計7/A	3	キサンタンガム	0.1	500	10	A
2	塩基性乳化剤	45	無水マレイン酸とアクリル酸の共重合体のナトリウム塩	4	9000	粘度計7/A	10	グアーガム	0.3	800	25	A
3	塩基性乳化剤	45	無水マレイン酸とイソプロパレンの共重合体のナトリウム塩	8	8000	粘度計7/A	27	コロイド性水ケイ酸アルミニウム	0.3	750	23	A
4	塩基性乳化剤	45	POEノニルフェニルエーテル	0.2	3000	塩基性粘度計7/A	10	コロイド性水ケイ酸アルミニウム	0.5	700	26	A
5	塩基性乳化剤	45	無水マレイン酸とステアレンの共重合体のナトリウム塩	8	9000	粘度計7/A	20	キサンタンガム	0.4	800	24	A
6	塩基性乳化剤	45	無水マレイン酸とイソプロパレンの共重合体のナトリウム塩	4	6000	塩基性粘度計7/A	25	コロイド性水ケイ酸アルミニウム	0.05	750	25	A
7	塩基性乳化剤	45	無水マレイン酸とイソプロパレンの共重合体のナトリウム塩	5	6000	水酸化マグネシウム	6	キサンタンガム	0.1	800	18	A
8	塩基性乳化剤	45	無水マレイン酸とイソプロパレンの共重合体のナトリウム塩	3	6000	水酸化マグネシウム	6	コロイド性水ケイ酸アルミニウム	0.2	850	23	A
9	塩基性乳化剤	20	アクリル酸とイソプロパレンの共重合体のナトリウム塩	3	13000	水酸化マグネシウム	25	キサンタンガム	0.2	800	19	A
10	塩基性乳化剤	10	無水マレイン酸とアクリル酸の共重合体のナトリウム塩	4	8000	水酸化マグネシウム	20	キサンタンガム	0.3	850	18	A
11	塩基性乳化剤	45	無水マレイン酸とアクリル酸の共重合体のナトリウム塩	4	8000	水酸化マグネシウム	15	キサンタンガム	0.2	850	20	A
12	塩基性乳化剤	45	無水マレイン酸とイソプロパレンの共重合体のナトリウム塩	5	6000	水酸化マグネシウム	10	キサンタンガム	0.2	780	19	A
13	塩基性乳化剤	45	POEノニルフェニルエーテル	0.2	3000	水酸化マグネシウム	10	キサンタンガム	0.1	500	25	C
14	塩基性乳化剤	45	POEノニルフェニルエーテル	0.2	3000	水酸化マグネシウム	10	キサンタンガム	0.3	1000	18	C
15	塩基性乳化剤	45	POEノニルフェニルエーテル	0.2	3000	水酸化マグネシウム	20	キサンタンガム	0.1	820	20	C
16	塩基性乳化剤	45	POEノニルフェニルエーテル	0.2	3000	水酸化マグネシウム	25	コロイド性水ケイ酸アルミニウム	0.05	800	23	C
17	塩基性乳化剤	45	POEノニルフェニルエーテル	1	15	水酸化マグネシウム	15	キサンタンガム	0.3	800	23	C
18	塩基性乳化剤	45	無水マレイン酸とイソプロパレンの共重合体のナトリウム塩	8	6000	水酸化マグネシウム	15	キサンタンガム	0.4	2100	19	C
19	塩基性乳化剤	45	POEノニルフェニルエーテル	1	15	水酸化マグネシウム	15	コロイド性水ケイ酸アルミニウム	0.4	450	35	C
20	塩基性乳化剤	45	POEノニルフェニルエーテル	1	15	水酸化マグネシウム	15	キサンタンガム	0.3	1850	18	C

Row: Prescription, Physical property

Column: Example, Comparative example; Prescription, Agrichemical active ingredient, Basic copper chloride, Kasugamycin, Prescription, Polycarboxylic-acid based surfactant (part), Sodium salt of the copolymer of maleic anhydride and isobutylene, Sodium salt of the copolymer of maleic anhydride and acrylic

acid, Sodium salt of the copolymer of maleic anhydride and diisobutylene, POE nonylphenyl ether, Sodium salt of acrylic-acid polymer, Sodium salt of the copolymer of maleic anhydride and styrene, Alkylbenzene sodium sulphonate, Sodium salt of the copolymer of maleic anhydride and isobutylene, Sodium salt of (beta)-naphthalene sulfonic-acid formalin condensate, Sodium salt of the copolymer of maleic anhydride and acryl, Calcium lignin sulfonate; Subscription, Molecular weight of polycarboxylic-acid based surfactant; (part), Calcium carbonate, Basic magnesium carbonate, Magnesium hydroxide; Viscosity regulator (part), Xanthan gum, Guar gum, Colloidal hydrated aluminium silicate, Carboxymethylcellulose, Colloidal hydrated aluminum silicate, Colloidal hydrated magnesium aluminum silicate; Physical property, Viscosity of formulation, Sedimentation after 3 month storage at 50 deg C, Re-dispersibility after 3 month storage at 50 deg C

【 0 0 4 0 】

[0040]

## 【発明の効果】

本発明の水懸濁状農薬製剤を実施すると、次のような作用効果がもたらされる。

## [EFFECT OF THE INVENTION]

Implementation of the water suspended agrochemical formulation of this invention brings the following effects.

【 0 0 4 1 】

すなわち、第1に、製剤の貯蔵中に生じた沈降物に対し、良好な再分散性が得られる。第2に、水をベースとした製剤であることより、発火性、引火性等の危険性が少なく、人体に対する刺激性、塗装汚染、臭気などの環境衛生におよぼす問題などが改善される。第3に、懸濁液の再分散性がよく均一な散布液となるので、それを使用すると、高い病害防除活性を示すとともに農作物には薬害を与えない。

[0041]

That is, favorable re-dispersibility is first obtained to the sediment produced in storage of a formulation.

Secondly, combustible and the danger of flammable etc. are fewer than it is the formulation which made water as the base. The problem which influences to environmental hygiene, such as the irritation with respect to a human body, the coating contamination, and an odor, is improved.

Third, re-dispersibility of a suspension is fine and consists the uniform dispersion liquid.

Therefore when using it, while a high disease prevention activity is shown, a drug induced damage is not done to agricultural products.

【 0 0 4 2 】

したがって、本発明は農薬有効成分として塩基性塩化銅を含有

[0042]

Therefore, this invention is useful as a novel formulating technique of the water suspension-like formulation which contains basic copper

JP6-9302-A



する水懸濁状製剤の新規な製剤 chloride as an agrochemical active ingredient.  
化技術として有用である。